

BERICHTIGTE FASSUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
26. Juli 2001 (26.07.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/53080 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: B32B 27/36,
27/18

[DE/DE]; Rheingastrasse 190-196, 65203 Wiesbaden
(DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/00174

(72) Erfinder; und

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. Januar 2001 (10.01.2001)

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MURSCHALL, Ursula [DE/DE]; Im Bacchuswinkel 11, 55283 Nierstein (DE). DIETZ, Wolfgang [DE/DE]; Am Grossberg 35 A, 55130 Mainz (DE). CRASS, Günther [DE/DE]; Bachstrasse 7, 65232 Taunusstein (DE). PEIFFER, Herbert [DE/DE]; Thüringer Strasse 26, 55126 Mainz (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 02 170.0 20. Januar 2000 (20.01.2000) DE

(74) Anwälte: ZOUNEK, Nikolai usw.; Patentanwaltskanzlei Zounek, Industriepark Kalle-Albert, Rheingastrasse 190-196, 65203 Wiesbaden (DE).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): MITSUBISHI POLYESTER FILM GMBH

(81) Bestimmungsstaaten (national): JP, KR, US.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: SMOOTH, AMORPHOUS, HEAT-SEALABLE, UV-STABLE, FLAME-RETARDANT, THERMOFORMABLE, CO-EXTRUDED POLYESTER FILM WHICH IS MATT ON ONE SIDE, A METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF AND THE USE OF THE SAME

(54) Bezeichnung: GLATTE, AMORPHE, EINSEITIG MATTE, SIEGELFÄHIGE, UV STABILISIERTE, FLAMMHEMMEND AUSGERÜSTETE, THERMOFORMBARE, KOEXTRUDIERTER POLYESTERFOLIE, VERFAHREN ZU IHRER

(57) Abstract: The invention relates to an amorphous, heat-sealable, UV- stable, flame-retardant, thermoformable, co-extruded polyester film which is matt on one side, with a thickness which ranges between 30 and 2000 μm . Said film comprises a base layer B, at least one heat-sealable outer layer A which is applied to said base layer and at least one matt outer layer C which additionally contains at least one UV-stabiliser as a light-protection agent and a flame-retardant agent. Said heat-sealable outer layer A has a seal kick-off temperature of 110 °C and a seal weld strength of at least 1.3 N/15 mm. The heat-sealable outer layer A has a surface roughness, expressed as the R_a value, of < 30 nm and a measured value for the gaseous flux which ranges between 500 and 4000 s and the matt outer layer C, which cannot be heat-sealed, has a surface roughness of 200 nm < R_a < 1000 nm and a measured value for the gaseous flux of < 50 s. The inventive film can be used in particular for interior panelling, exhibition stand construction and exhibition articles, display material, signs, protective glazing for machines and vehicles, in the lighting sector, for shutter and shelving construction, as advertising material, as a laminating medium and for thermoforming applications, or for exterior applications, such as in greenhouses, for canopies, exterior cladding, coatings for materials such as sheet steel, applications in the construction industry, illuminated advertising profiles, shade mats and electric applications.

WO 01/53080 A1

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine amorphe, einseitig matte, UV stabilisierte, flammhemmend ausgerüstete, siegelfähige, koextrudierte, thermoformbare Polyesterfolie mit einer Dicke im Bereich von 30 bis 2000 μm , umfassend eine Basisschicht B und mindestens eine auf dieser Basisschicht aufgetragene siegelfähige Deckschicht A und mindestens eine matte Deckschicht C, die zusätzlich mindestens einen UV-Stabilisator als Lichtschutzmittel und ein Flammenschutzmittel enthält, wobei die siegelfähige Deckschicht A eine Siegelanspringtemperatur von 110 °C und eine Siegelnahtfestigkeit von mindestens 1,3 N/15 mm aufweist. Die siegelfähige Deckschicht A weist eine Oberflächenrauigkeit, ausgedrückt als R_a -Wert, von <30 nm auf und besitzt einen Messwert der Gasströmung im Bereich von 500 bis 4000 s und die nicht siegelfähige, matte Deckschicht C weist eine Oberflächenrauigkeit von 200 nm < R_a < 1000 nm auf und besitzt einen Messwert der Gasströmung von <50 s. Die erfindungsgemäße Folie lässt sich hervorragend für Innenraumverkleidungen, für Messebau und Messeartikel, als Display, für Schilder, für Schutzverglasungen von Maschinen und Fahrzeugen, im Beleuchtungssektor, im Laden- und Regalbau, als Werbeartikel, als Kaschiermedium und für Thermoformanwendungen verwenden oder für Außenanwendungen, wie für Gewächshäuser, Überdachungen, Außenverkleidungen, Abdeckungen von Materialien wie Stahlblechen, Anwendungen im Bausektor und Lichtwerbepprofile, Schattenmatten und Elektroanwendungen.



(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(15) Informationen zur Berichtigung:
siehe PCT Gazette Nr. 42/2001 vom 18. Oktober 2001, Section II

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(48) Datum der Veröffentlichung dieser berichtigten

Fassung:

18. Oktober 2001

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Amorphe, einseitig matte, siegelfähige, UV stabilisierte, flammhemmend ausgerüstete, thermoformbare, koextrudierte Polyesterfolie, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft eine amorphe, einseitig matte, UV stabilisierte, flammhemmend ausgerüstete, siegelfähige, koextrudierte, thermoformbare Polyesterfolie, deren Dicke im Bereich von 30 bis 2000 μm liegt und die aus einer Basisschicht B und mindestens einer auf dieser Basisschicht aufgetragenen siegelfähigen Deckschicht A und mindestens einer matten Deckschicht C aufgebaut ist. Die
- 10 erfindungsgemäße Folie enthält zusätzlich mindestens einen UV-Stabilisator als Lichtschutzmittel und ein Flammenschutzmittel. Die Erfindung umfasst weiterhin die besondere Verwendung der Folie.

- 15 Die erfindungsgemäße Folie und daraus hergestellte Formkörper eignen sich insbesondere für Außenanwendungen, wie z.B. für Gewächshäuser und Überdachungen. Weiterhin eignen sich die Folien sehr gut für die Abdeckung und somit zum Schutz von metallischen Oberflächen, auf die die Folien zweckmäßigerweise heißgesiegelt werden. Bei Außenanwendungen zeigen Folien, die keine UV absorbierende Materialien enthalten bereits nach kurzer Zeit eine Vergilbung und eine
- 20 Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften infolge eines photooxidativen Abbaus durch das Sonnenlicht. Darüber hinaus eignen sich die Folien und daraus hergestellte Artikel insbesondere für Anwendungen, wo ein Brandschutz bzw. eine Schwerentflammbarkeit gefordert ist. Die Folien sind auf handelsüblichen Tiefzieh-
anlagen wirtschaftlich thermoformbar, wobei so hergestellte Formkörper eine
- 25 hervorragende Detailwiedergabe zeigen.

Siegelfähige, biaxial orientierte Polyesterfolien sind nach dem Stand der Technik bereits bekannt. Ebenfalls bekannt sind siegelfähige, biaxial orientierte Polyesterfolien, die mit einem oder mit mehreren UV-Absorbern ausgerüstet sind. Diese nach dem Stand der

- 2 -

Technik bekannten Folien zeichnen sich entweder durch ein gutes Siegelverhalten, eine gute Optik oder durch ein akzeptables Verarbeitungsverhalten aus. Die bekannten Folien können auch eine matte Oberfläche besitzen.

- 5 In der **GB-A 1 465 973** wird eine koextrudierte, zweischichtige Polyesterfolie beschrieben, bei der die eine Schicht aus isophthalsäurehaltigen und terephthalsäurehaltigen Copolyestern und bei der die andere Schicht aus Polyethylenterephthalat besteht. Über das Siegelverhalten der Folie finden sich in der Schrift keine verwertbaren Angaben. Wegen fehlender Pigmentierung ist die Folie nicht prozess-
- 10 sicher herstellbar (Folie ist nicht wickelbar) und nur unter Einschränkung weiterverarbeitbar.

- In der **EP-A 0 035 835** wird eine koextrudierte siegelfähige Polyesterfolie beschrieben, der zur Verbesserung des Wickel- und des Verarbeitungsverhaltens in der Siegel-
- 15 schicht Partikel beigesetzt werden, deren mittlere Teilchengröße die Schichtdicke der Siegelschicht übersteigt. Durch die teilchenförmigen Zusatzstoffe werden Oberflächenvorsprünge gebildet, die das unerwünschte Blocken und Kleben an Walzen oder Führungen verhindern. Über die andere, nicht siegelfähige Schicht der Folie, werden keine näheren Angaben zur Einarbeitung von Antiblockmitteln gemacht. Es bleibt offen,
- 20 ob diese Schicht Antiblockmittel enthält. Durch die Wahl von Partikeln mit größerem Durchmesser als die Siegelschicht in den in den Beispielen angegebenen Konzentrationen wird aber nachteiligerweise das Siegelverhalten der Folie verschlechtert. Angaben zum Siegeltemperaturbereich der Folie findet der Fachmann in der Schrift nicht. Die Siegelnahtfestigkeit wird bei 140 °C gemessen und liegt in einem Bereich von
- 25 63 bis 120 N/m (0,97 N/15 mm bis 1,8 N/15 mm Folienbreite).

- In der **EP-A 0 432 886** wird eine koextrudierte mehrschichtige Polyesterfolie beschrieben, die eine erste Oberfläche besitzt, auf der eine siegelfähige Schicht angeordnet ist, und eine zweite Oberfläche, auf der eine Acrylatschicht angeordnet ist.
- 30 Die siegelfähige Schicht kann auch hier aus isophthalsäurehaltigen und tereph-

- 3 -

thalsäurehaltigen Copolyestern bestehen. Durch die rückseitige Beschichtung erhält die Folie ein verbessertes Verarbeitungsverhalten. Angaben zum Siegelbereich der Folie werden in der Schrift nicht gemacht. Die Siegelnahtfestigkeit wird bei 140 °C gemessen. Für eine 11 µm dicke Siegelschicht wird eine Siegelnahtfestigkeit von 761,5 N/m (11,4 N/15 mm) angegeben. Nachteilig an der rückseitigen Acrylatbeschichtung ist aber, dass diese Seite gegen die siegelfähige Deckschicht nicht mehr siegelt. Die Folie ist damit nur sehr eingeschränkt zu verwenden.

In der **EP-A 0 515 096** wird eine koextrudierte, mehrschichtige siegelfähige Polyesterfolie beschrieben, die auf der siegelfähigen Schicht ein zusätzliches Additiv enthält. Das Additiv kann z.B. anorganische Partikel enthalten und wird vorzugsweise in einer wässrigen Schicht an die Folie bei deren Herstellung angetragen. Hierdurch soll die Folie die guten Siegeleigenschaften beibehalten und gut zu verarbeiten sein. Die Rückseite enthält nur sehr wenige Partikel, die hauptsächlich über das Regranulat in diese Schicht gelangen. Angaben zum Siegeltemperaturbereich der Folie werden auch in dieser Schrift nicht gemacht. Die Siegelnahtfestigkeit wird bei 140 °C gemessen und beträgt mehr als 200 N/m (3 N/15 mm). Für eine 3 µm dicke Siegelschicht wird eine Siegelnahtfestigkeit von 275 N/m (4,125 N/15 mm) angegeben.

In der **WO 98/06575** wird eine koextrudierte mehrschichtige Polyesterfolie beschrieben, die eine siegelfähige Deckschicht und eine nicht siegelfähige Basisschicht enthält. Die Basisschicht kann dabei aus einer oder mehreren Schichten aufgebaut sein, wobei die innere der Schicht mit der siegelfähigen Schicht in Kontakt ist. Die andere (äußere) Schicht bildet dann die zweite nicht siegelfähige Deckschicht. Die siegelfähige Deckschicht kann auch hier aus isophthalsäurehaltigen und terephthalsäurehaltigen Copolyestern bestehen, die jedoch keine Antiblockteilchen enthalten. Die Folie enthält außerdem noch mindestens einen UV-Absorber, der der Basisschicht in einem Gewichtsverhältnis von 0,1 bis 10 % zugegeben wird. Als UV Absorber werden dabei vorzugsweise Triazine, z.B. ®Tinuvin 1577 der Fa. Ciba verwendet. Die Basisschicht ist mit üblichen Antiblockmitteln ausgestattet. Die Folie zeichnet sich durch eine gute

- 4 -

Siegelfähigkeit aus, besitzt jedoch nicht das gewünschte Verarbeitungsverhalten und weist zudem Defizite in den optischen Eigenschaften auf. Die Folie kann zudem eine matte Oberfläche aufweisen, sie besitzt dann aber eine hohe Trübung, die unerwünscht ist. Die Folie ist nicht thermoformbar und nicht schwerentflammbar.

5

In der **DE-A 23 46 787** ist ein schwerentflammbarer Rohstoff beschrieben. Neben dem Rohstoff ist auch die Verwendung des Rohstoffs zu Folien und Fasern beansprucht. Bei der Herstellung von Folie mit diesem beanspruchten phospholanmodifizierten Rohstoff zeigten sich folgende Defizite.

10

Der genannte Rohstoff ist hydrolyseempfindlich und muß sehr gut vorgetrocknet werden. Beim Trocknen des Rohstoffes mit Trocknern, die dem Stand der Technik entsprechen, verklebt der Rohstoff, so dass nur unter schwierigsten Bedingungen eine Folie herstellbar ist.

15

Die unter unwirtschaftlichen Bedingungen hergestellten Folien verspröden bei Temperaturbelastungen, d.h. die mechanischen Eigenschaften gehen auf Grund der Versprödung stark zurück, so dass die Folie unbrauchbar ist. Bereits nach 48 Stunden Temperaturbelastung tritt diese sehr nachteilige Versprödung auf.

20

Keiner Literaturstelle ist zu entnehmen, ob und wie die Folie thermoformbar ist. Die beschriebenen Folien sind orientiert und sind damit kristallin, wobei die Kristallinität je nach Orientierungsgrad zwischen 35 % und 50 % liegt.

25

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, eine amorphe, einseitig matte, transparente, UV-stabilisierte, flammhemmend ausgerüstete, siegelfähige und thermoformbare Polyesterfolie bereitzustellen, die die Nachteile der genannten Folien nach dem Stand der Technik nicht aufweist und die sich insbesondere durch eine sehr gute Siegelfähigkeit, eine wirtschaftliche Herstellung, eine verbesserte Verarbeitbarkeit und verbesserte optische Eigenschaften auszeichnet. Vor allem sollte sie eine

30

- 5 -

flammschützende Wirkung und keine Versprödung nach Temperaturbelastung aufweisen. Des Weiteren sollte die Folie auf handelsüblichen Tiefziehanlagen zu komplexen Formkörpern thermoformbar sein.

- 5 Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, den Siegelbereich der Folie auf niedrige Temperaturen zu erweitern, die Siegelnahtfestigkeit der Folie gleichzeitig zu erhöhen und gleichzeitig für ein verbessertes Handling der Folie zu sorgen als es nach dem Stand der Technik bekannt ist. Außerdem muß gewährleistet sein, dass die Folie auch auf schnelllaufenden Verarbeitungsmaschinen verarbeitet werden kann. Bei
- 10 der Herstellung der Folie soll ferner immanent anfallendes Regenerat in einer Konzentration bis zu 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Folie, der Extrusion zugeführt werden können, ohne dass dabei die Eigenschaften der Folie nennenswert negativ beeinflusst werden.
- 15 Da die Folie nach der Erfindung insbesondere für die Außenanwendung und/oder kritische Innenanwendungen gedacht ist, sollte sie eine hohe UV-Stabilität aufweisen. Eine hohe UV-Stabilität bedeutet, dass die Folien durch Sonnenlicht oder andere UV-Strahlung nicht oder nur in extrem geringem Ausmaß geschädigt werden. Insbesondere sollen die Folien bei mehrjähriger Außenanwendung nicht vergilben, keine Versprödung
- 20 oder Rissbildung der Oberfläche zeigen und auch keine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften aufweisen. Hohe UV-Stabilität bedeutet demnach, dass die Folie das UV-Licht absorbiert und Licht erst im sichtbaren Bereich durchlässt.
- 25 Eine flammhemmende Wirkung bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung, dass die transparente Folie in einer sogenannten Brandschutzprüfung die Bedingungen nach DIN 4102 Teil 2 und insbesondere die Bedingungen nach DIN 4102 Teil 1 erfüllt und in die Baustoffklasse B 2 und insbesondere B1 der schwer entflammaren Stoffe eingeordnet werden kann.

- 6 -

Des Weiteren soll die Folie den UL-Test 94 "Vertical Burning Test for Flammability of Plastic Material" bestehen, so dass sie in die Klasse 94 VTM-0 eingestuft werden kann. Das bedeutet, dass die Folie 10 Sekunden nach Wegnahme des Bunsenbrenners nicht mehr brennt, nach 30 Sekunden kein Glühen beobachtet wird und auch kein Abtropfen festgestellt wird.

Zu der wirtschaftlichen Herstellung zählt, dass die Rohstoffe bzw. die Rohstoffkomponenten, die zur Herstellung der schwer entflammaren Folie benötigt werden, mit Industrietrocknern, die dem Stand der Technik genügen, getrocknet werden können. Wesentlich ist, dass die Rohstoffe nicht verkleben und nicht thermisch abgebaut werden. Zu diesen Industrietrocknern nach dem Stand der Technik zählen Vakuumtrockner, Wirbelschichttrockner, Fließbettrockner, Festbettrockner (Schachttrockner). Derartige Trockner arbeiten bei Temperaturen zwischen 100 und 170 °C, wo flammhemmend ausgerüstete Rohstoffe üblicherweise verkleben und bergmännisch abgebaut werden müssen, so dass keine Folienherstellung möglich ist.

Bei dem am schonensten trocknenden Vakuumtrockner durchläuft der Rohstoff einen Temperaturbereich von ca. 30 bis 130 °C bei einem Vakuum von 50 mbar. Danach ist ein sog. Nachtrocknen in einem Hopper bei Temperaturen von 100 bis 130 °C und einer Verweilzeit von 3 bis 6 Stunden erforderlich. Selbst hier verklebt dieser Rohstoff extrem.

Keine Versprödungen bei kurzer Temperaturbelastung bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung, dass die Folie nach 100 Stunden Tempervorgang bei 100 °C in einem Umluftofen keine Versprödung und keine schlechten mechanischen Eigenschaften aufweist.

Die Standardviskosität SV (DCE) des kristallisierten Thermoplasten, gemessen in Dichloressigsäure nach DIN 53728, liegt bei 600 bis 1000, vorzugsweise bei 700 bis 900.

- 7 -

Ein gute Thermoformbarkeit bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung, dass sich die Folie auf handelsüblichen Tiefziehmaschinen ohne wirtschaftliches Vortrocknen zu komplexen und großflächigen Formkörpern tiefziehen bzw. thermoformen lässt, wobei der tiefgezogene Formkörper eine gute Detailwiedergabe aufweist.

5

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Bereitstellung einer amorphen, koextrudierten, UV stabilisierten und flammhemmend ausgerüsteten, thermoformbaren, siegelfähigen Polyesterfolie mit einer Basisschicht B, mindestens einer siegelfähigen Deckschicht A und mindestens einer weiteren matten Deckschicht C gelöst, wobei die
10 siegelfähige Deckschicht A eine Siegelanspringtemperatur von 110 °C und eine Siegelnahtfestigkeit von mindestens 1,3 N/15 mm aufweist, deren Kennzeichenmerkmale darin zu sehen sind, dass die siegelfähige Deckschicht A eine Oberflächenrauigkeit, ausgedrückt als R_a -Wert, von < 30 nm und einen Messwert der Gasströmung im Bereich von 500 bis 4000 s aufweist und dass die nicht siegelfähige, matte Deckschicht
15 C eine Oberflächenrauigkeit von $200 \text{ nm} < R_a < 1000 \text{ nm}$ und einen Messwert der Gasströmung von < 50 s besitzt.

Der(Die) UV-Stabilisator(en) wird(werden) zweckmäßigerweise als Masterbatch(e) bei der Folienherstellung direkt zudosiert, wobei die Konzentration des(der) UV-Stabilisator(en) vorzugsweise zwischen 0,01 Gew.-% und 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht
20 des für die jeweilige Schicht verwendeten Polyesters, liegt(liegen).

Die Folie gemäß der Erfindung enthält mindestens ein Flammenschutzmittel, das über die sogenannte Masterbatch-Technologie direkt bei der Folienherstellung zudosiert wird, wobei die Konzentration des Flammenschutzmittels im Bereich von 0,5 bis 30,0 Gew.-%, vorzugsweise von 1,0 bis 20,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Schicht des
25 kristallisierbaren Thermoplasten, liegt. Bei der Herstellung des Masterbatchs wird im allgemeinen ein Verhältnis von Flammenschutzmittel zu Thermoplast im Bereich von 60 zu 40 Gew.-% bis 10 zu 90 Gew.-% eingehalten.

30

- 8 -

Zu den typischen Flammenschutzmitteln gehören Bromverbindungen, Chlorparaffine und andere Chlorverbindungen, Antimontrioxid, Aluminiumtrihydrate, wobei die Halogenverbindungen aufgrund der entstehenden halogenhaltigen Nebenprodukte nachteilig sind. Des Weiteren ist die geringe Lichtbeständigkeit einer damit ausgerüsteten Folie neben der Entwicklung von Halogenwasserstoffen im Brandfall extrem nachteilig.

Geeignete Flammenschutzmitteln, die gemäß der Erfindung eingesetzt werden, sind beispielsweise organische Phosphorverbindungen wie Carboxyphosphinsäuren, deren Anhydride und Dimethyl-Methylphosphonat. Erfindungswesentlich ist, dass die organische Phosphorverbindung im Thermoplast löslich ist, da andernfalls die geforderten optischen Eigenschaften nicht erfüllt werden.

Da die Flammenschutzmittel im allgemeinen eine gewisse Hydrolyseempfindlichkeit aufweisen, kann der zusätzliche Einsatz eines Hydrolysestabilisators sinnvoll sein.

Als Hydrolysestabilisator werden im allgemeinen phenolische Stabilisatoren, Alkali-/Erdalkalistearate und/oder Alkali-/Erdalkalicarbonate in Mengen von 0,01 bis 1,0 Gew.-% eingesetzt. Phenolische Stabilisatoren werden in einer Menge von 0,05 bis 0,6 Gew.-%, insbesondere 0,15 bis 0,3 Gew.-% und mit einer Molmasse von mehr als 500 g/mol bevorzugt. Pentaerythryl-Tetrakis-3-(3,5-di-Tertiärbutyl-4-Hydroxyphenyl)-Propionat oder 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-Tertiärbutyl-4-Hydroxybenzyl)benzol sind besonders vorteilhaft.

Die besonders bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung werden nachstehend zusätzlich näher erläutert.

Erfindungsgemäß ist die Folie zumindest dreischichtig und umfaßt dann als Schichten die Basisschicht B, die siegelfähige Deckschicht A und die matte Deckschicht C.

- 9 -

Die Basisschicht B der Folie besteht bevorzugt zu mindestens 70 Gew.-% aus einem thermoplastischen Polyester. Dafür geeignet sind Polyester aus Ethylenglykol und Terephthalsäure (= Polyethylenterephthalat, PET), aus Ethylenglykol und Naphthalin-2,6-dicarbonsäure (= Polyethylen-2,6-naphthalat, PEN), aus 1,4-Bis-hydroxymethyl-
5 cyclohexan und Terephthalsäure (= Poly-1,4-cyclohexandimethylenterephthalat, PCDT) sowie aus Ethylenglykol, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure und Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure (= Polyethylen-2,6-naphthalatbibenzoat, PENBB). Besonders bevorzugt sind Polyester, die zu mindestens 90 Mol-%, bevorzugt mindestens 95 Mol-%, aus Ethylenglykol- und Terephthalsäure-Einheiten oder aus Ethylenglykol- und Naphthalin-
10 2,6-dicarbonsäure-Einheiten bestehen. Die restlichen Monomereinheiten stammen aus anderen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Diolen bzw. Dicarbonsäuren, wie sie auch in der Schicht A (oder der Schicht C) vorkommen können.

Der Thermoplast zeichnet sich z.B. dadurch aus, dass der Diethylenglykolgehalt (DEG-Gehalt) und/oder Polyethylenglykolgehalt (PEG-Gehalt) bei größer/gleich 1,0 Gew.%, insbesondere größer/gleich 1,2 Gew.% liegt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform liegt der DEG-Gehalt und/oder PEG-Gehalt im Bereich von 1,3 Gew.% bis 5 Gew.%. Er kann zusätzlich oder anstelle von DEG und/oder PEG auch Isophthalsäure (IPA) in einer Konzentration von 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% enthalten.

Es war mehr als überraschend, dass sich die Folien durch ein im Vergleich zum Standardthermoplasten höheren Diethylenglykolgehalt und/oder Polyethylenglykolgehalt und/oder IPA-Gehalt wirtschaftlich auf handelsüblichen Tiefziehmaschinen thermoformen lassen und eine hervorragende Detailwiedergabe liefern.

Geeignete andere aliphatische Diole sind beispielsweise Diethylenglykol, Triethylenglykol, aliphatische Glykole der allgemeinen Formel $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$, wobei n eine ganze Zahl von 3 bis 6 darstellt, insbesondere Propan-1,3-diol, Butan-1,4-diol, Pentan-1,5-diol und Hexan-1,6-diol, oder verzweigte aliphatische Glykole mit bis zu 6 Kohlenstoff-
30 Atomen. Von den cycloaliphatischen Diolen sind Cyclohexandiole (insbesondere

- 10 -

Cyclohexan-1,4-diol) zu nennen. Geeignete andere aromatische Dirole entsprechen beispielsweise der Formel $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$, wobei X für $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$ oder $-\text{SO}_2-$ steht. Daneben sind auch Bisphenole der Formel $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ gut geeignet.

5

Andere aromatische Dicarbonsäuren sind bevorzugt Benzoldicarbonsäuren, Naphtalindicarbonsäuren (beispielsweise Naphthalin-1,4- oder -1,6-dicarbonsäure), Biphenyl-x,x'-dicarbonsäuren (insbesondere Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure), Diphenylacetylen-x,x'-dicarbonsäuren (insbesondere Diphenylacetylen-4,4'-dicarbonsäure) oder Stilben-x,x'-dicarbonsäuren. Von den cycloaliphatischen Dicarbonsäuren sind Cyclohexandicarbonsäuren (insbesondere Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure) zu nennen. Von den aliphatischen Dicarbonsäuren sind die $(\text{C}_3-\text{C}_{19})$ Alkandisäuren besonders geeignet, wobei der Alkanteil geradkettig oder verzweigt sein kann.

10

Die Herstellung der Polyester kann z.B. nach dem Umesterungsverfahren erfolgen. Dabei geht man von Dicarbonsäureestern und Diolen aus, die mit den üblichen Umesterungskatalysatoren, wie Zink-, Calcium-, Lithium-, Magnesium- und Mangan-Salzen, umgesetzt werden. Die Zwischenprodukte werden dann in Gegenwart allgemein üblicher Polykondensationskatalysatoren, wie Antimontrioxid oder Titan-Salzen, polykondensiert. Die Herstellung kann aber ebenso gut nach dem Direktveresterungsverfahren in Gegenwart von Polykondensationskatalysatoren erfolgen. Dabei geht man direkt von den Dicarbonsäuren und den Diolen aus.

20

Die durch Koextrusion auf eine Oberfläche der Basisschicht B aufgebrachte siegelfähige Deckschicht A ist erfindungsgemäß auf Basis von Polyester copolymeren aufgebaut und besteht im wesentlichen aus Copolyestern, die überwiegend aus Isophthalsäure- und Terephthalsäure-Einheiten und aus Ethylenglykol-Einheiten zusammengesetzt sind. Die restlichen Monomereinheiten stammen aus anderen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Diolen bzw. Dicarbonsäuren, wie sie auch in der Basisschicht vorkommen können. Die bevorzugten Copolyester, die die

25

30

gewünschten Siegeleigenschaften bereitstellen, sind solche, die aus Ethylenterephthalat- und Ethylenisophthalat-Einheiten und aus Ethylenglykol-Einheiten aufgebaut sind. Der Anteil an Ethylenterephthalat beträgt 40 bis 95 Mol-% und der entsprechende Anteil an Ethylenisophthalat 60 bis 5 Mol-%. Bevorzugt sind Copolyester, bei denen der Anteil an Ethylenterephthalat 50 bis 90 Mol-% und der entsprechende Anteil an Ethylenisophthalat 50 bis 10 Mol-% beträgt und ganz bevorzugt sind Copolyester, bei denen der Anteil an Ethylenterephthalat 60 bis 85 Mol-% und der entsprechende Anteil an Ethylenisophthalat 40 bis 15 Mol-% beträgt.

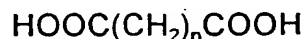
- 10 Die matte Deckschicht C enthält in ihrer bevorzugten Ausführungsform ein Blend oder eine Mischung aus zwei Komponenten I und II und gegebenenfalls zugesetzte Additive in Form von inerten anorganischen Antiblockmitteln.

- 15 Die Komponente I der Mischung bzw. des Blends ist ein Ethylenterephthalat-Homopolymer oder Ethylenterephthalat Copolymer oder eine Mischung aus Ethylenterephthalat Homo- oder Copolymeren.

- 20 Die Komponente II des Copolymers oder der Mischung bzw. des Blends ist ein Ethylenterephthalat-Copolymer, welches aus dem Kondensationsprodukt der folgenden Monomeren bzw. deren zur Bildung von Polyestern befähigten Derivaten besteht:

A) 65 bis 95 Mol-% Isophthalsäure;

B) 0 bis 30 Mol-% wenigstens einer aliphatischen Dicarbonsäure mit der Formel



25 wobei n im Bereich von 1 bis 11 liegt;

C) 5 bis 15 Mol-% wenigstens eines Sulfomonomeren enthaltend eine Alkalimetall-sulfonatgruppe an dem aromatischen Teil einer Dicarbonsäure;

30 D) die zur Bildung von 100 Mol-% Kondensat notwendige stöchiometrische Menge eines copolymerisierbaren aliphatischen oder cycloaliphatischen Glykols mit 2 bis 11 Kohlenstoffatomen;

- 12 -

wobei die Prozentangaben jeweils bezogen sind auf die Gesamtmenge der die Komponente II bildenden Monomeren. Zur ausführlichen Beschreibung der Komponente II siehe auch die EP-A 0 144 878, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird.

5 Unter Mischungen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind mechanische Mischungen zu verstehen, welche aus den Einzelkomponenten hergestellt werden. Im allgemeinen werden hierzu die einzelnen Bestandteile als gepresste Formkörper kleiner Größe, z.B. linsen-oder kugelförmiges Granulat, zusammengeschüttet und mit einer geeigneten Rüttelvorrichtung mechanisch miteinander gemischt. Eine andere Möglichkeit für die
10 Erstellung der Mischung besteht darin, dass die jeweiligen Komponenten I und II in Granulatform jeweils für sich getrennt dem Extruder für die erfindungsgemäße Deckschicht zugeführt werden und die Mischung im Extruder, bzw. in den nachfolgenden schmelzeführenden Systemen durchgeführt wird.

15 Ein Blend im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ein legierungsartiger Verbund der einzelnen Komponenten I und II, welcher nicht mehr in die ursprünglichen Bestandteile zerlegt werden kann. Ein Blend ist vergleichbar mit einer Legierung, weist Eigenschaften wie ein homogener Stoff auf und kann entsprechend durch geeignete Parameter (Schmelzpunkt) charakterisiert werden.

20 Das Verhältnis (Gewichtsverhältnis) der beiden Komponenten I und II der Deckschichtmischung bzw. des Blends kann innerhalb weiter Grenzen variieren und richtet sich nach dem beabsichtigten Einsatzzweck der Mehrschichtfolie. Bevorzugt liegt das Verhältnis der Komponenten I und II in einem Bereich von I:II = 10:90 bis I:II = 95:5, vorzugsweise zwischen I:II = 20:80 bis I:II = 95:5 und insbesondere zwischen I:II = 30:70
25 bis I:II = 95:5.

Die gewünschten Siegeleigenschaften, den gewünschten Mattheitsgrad und die gewünschten Verarbeitungseigenschaften der erfindungsgemäßen Folie werden aus
30 der Kombination der Eigenschaften des verwendeten Copolyesters für die siegelfähige

Deckschicht und den Topographien der siegelfähigen Deckschicht A und der nicht siegelfähigen, matten Deckschicht C erhalten.

Die Siegelanspringtemperatur von 110 °C und die Siegelnahtfestigkeit von mindestens 1,3 N/15mm werden erreicht, wenn für die siegelfähige Deckschicht A die oben näher beschriebenen Copolymeren verwendet werden. Die besten Siegeleigenschaften der Folie erhält man, wenn dem Copolymeren keine weiteren Additive, insbesondere keine anorganischen oder organischen Füller zugegeben werden. Für diesen Fall erhält man bei vorgegebenem Copolyester die niedrigste Siegelanspringtemperatur und die höchsten Siegelnahtfestigkeiten. Allerdings ist in diesem Fall das Handling der Folie schlecht, da die Oberfläche der siegelfähigen Deckschicht A stark zum Verblocken neigt. Die Folie lässt sich kaum wickeln und ist für eine Weiterverarbeitung auf schnelllaufenden Verpackungsmaschinen weniger geeignet. Zur Verbesserung des Handlings der Folie und der Verarbeitbarkeit ist es daher ratsam, die siegelfähige Deckschicht A zu modifizieren. Dies geschieht am besten mit Hilfe von geeigneten Antiblockmitteln einer ausgewählten Größe, die in einer bestimmten Konzentration der Siegelschicht zugegeben werden und zwar derart, dass einerseits das Verblocken minimiert und andererseits die Siegeleigenschaften nur unwesentlich verschlechtert werden. Diese gewünschte Eigenschaftskombination lässt sich erreichen, wenn die Topographie der siegelfähigen Deckschicht A durch den folgenden Satz von Parametern gekennzeichnet ist:

Die Rauigkeit der siegelfähigen Deckschicht, ausgedrückt durch den R_a -Wert, soll kleiner als 30 nm sein. Im anderen Fall werden die Siegeleigenschaften im Sinne der vorliegenden Erfindung negativ beeinflusst.

Der Messwert der Gasströmung soll erfindungsgemäß im Bereich von 500 bis 4000 s liegen. Bei Werten unterhalb von 500 s werden die Siegeleigenschaften im Sinne der vorliegenden Erfindung negativ beeinflusst und bei Werten oberhalb von 4000 s wird das Handling der Folie schlecht.

- 14 -

Die Rauigkeit der matten Deckschicht C, ausgedrückt durch den R_a -Wert, soll vorzugsweise größer als 200 nm und kleiner als 1000 nm sein. Kleinere Werte als 200 nm haben negative Auswirkungen auf das Wickel- und Verarbeitungsverhalten der Folie, sowie auf den Mattheitsgrad der Oberfläche. größerer Werte als 1000 nm beeinträchtigen die optischen Eigenschaften (Trübung) der Folie.

Der Messwert der Gasströmung soll erfindungsgemäß im Bereich unterhalb von 50 s liegen. Bei Werten oberhalb von 50 wird der Mattigkeitsgrad der Folie negativ beeinflusst.

Im Prinzip können alle organischen und anorganischen UV Stabilisatoren, die für die Einarbeitung in Polyester geeignet sind, ausgewählt werden. Solche geeigneten UV-Stabilisatoren sind nach dem Stand der Technik bekannt und z.B. in WO 98/065575, in EP-A-0 006 686, in EP-A-0 031 202, EP-A-0 031 203 oder in der EP-A-0 076 582 näher beschrieben.

Licht, insbesondere der ultraviolette Anteil der Sonnenstrahlung, d. h. der Wellenlängenbereich von 280 bis 400 nm, leitet bei Thermoplasten Abbauvorgänge ein, als deren Folge sich nicht nur das visuelle Erscheinungsbild infolge von Farbänderung bzw. Vergilbung ändert, sondern auch die mechanisch-physikalischen Eigenschaften negativ beeinflusst werden.

Die Inhibierung dieser photooxidativen Abbauvorgänge ist von erheblicher technischer und wirtschaftlicher Bedeutung, da andernfalls die Anwendungsmöglichkeiten von zahlreichen Thermoplasten drastisch eingeschränkt sind.

Polyethylenterephthalate beginnen beispielsweise schon unterhalb von 360nm UV-Licht zu absorbieren, ihre Absorption nimmt unterhalb von 320 nm beträchtlich zu und ist unterhalb von 300 nm sehr ausgeprägt. Die maximale Absorption liegt zwischen 280 und 300 nm.

In Gegenwart von Sauerstoff werden hauptsächlich Kettenspaltungen, jedoch keine Vernetzungen beobachtet. Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Carbonsäuren stellen die mengenmäßig überwiegenden Photooxidationsprodukte dar. Neben der direkten Photolyse der Estergruppen müssen noch Oxidationsreaktionen in Erwägung gezogen werden, die über Peroxidradikale ebenfalls die Bildung von Kohlendioxid zur Folge haben.

Die Photooxidation von Polyethylenterephthalaten kann auch über Wasserstoffabspaltung in α -Stellung der Estergruppen zu Hydroperoxiden und deren Zersetzungsprodukten sowie zu damit verbundenen Kettenspaltungen führen (H. Day, D. M. Wiles: J. Appl. Polym. Sci 16, 1972, Seite 203).

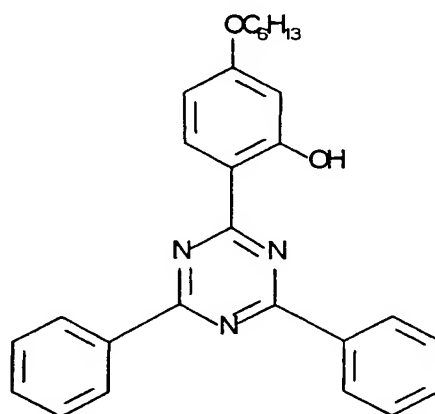
UV-Stabilisatoren bzw. UV-Absorber als Lichtschutzmittel sind chemische Verbindungen, die in die physikalischen und chemischen Prozesse des lichtinduzierten Abbaus eingreifen können. Ruß und andere Pigmente können teilweise einen Lichtschutz bewirken. Diese Substanzen sind jedoch für transparente Folien ungeeignet, da sie zur Verfärbung oder Farbänderung führen. Für transparente, matte Folien sind nur organische und metallorganische Verbindungen geeignet, die dem zu stabilisierenden Thermoplasten keine oder nur eine extrem geringe Farbe oder Farbänderung verleihen, d. h. die in dem Thermoplasten löslich sind.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung geeignete UV-Stabilisatoren als Lichtschutzmittel sind UV-Stabilisatoren, die mindestens 70 %, vorzugsweise 80 %, besonders bevorzugt 90%, des UV-Lichtes im Wellenlängenbereich von 180 nm bis 380 nm, vorzugsweise 280 bis 350 nm absorbieren. Diese sind insbesondere geeignet, wenn sie im Temperaturbereich von 260 bis 300 °C thermisch stabil sind, d. h. sich nicht zersetzen und nicht zur Ausgasung führen. Geeignete UV-Stabilisatoren als Lichtschutzmittel sind beispielsweise 2-Hydroxybenzophenone, 2-Hydroxybenzotriazole, nickelorganische Verbindungen, Salicylsäureester, Zimtsäureester-Derivate, Resorcinmonobenzoate,

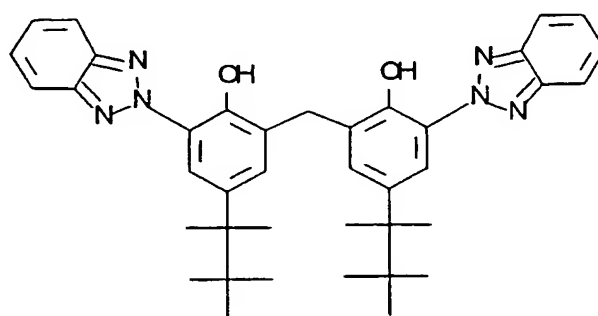
- 16 -

Oxalsäureanilide, Hydroxybenzoesäureester, sterisch gehinderte Amine und Triazine, wobei die 2-Hydroxybenzotriazole und die Triazine bevorzugt sind.

In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Folie 0,01 Gew.-% bis 5,0 Gew.-% 2-(4,6-Diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-5-(hexyl)oxyphenol der Formel



oder 0,01 Gew.-% bis 5,0 Gew.-% 2,2-Methylen-bis(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,2,2-tetramethylpropyl)-phenol der Formel



In einer bevorzugten Ausführungsform können auch Mischungen dieser beiden UV-Stabilisatoren oder Mischungen von mindestens einem dieser beiden UV-Stabilisatoren mit anderen UV-Stabilisatoren eingesetzt werden, wobei die Gesamtkonzentration an Lichtschutzmittel vorzugsweise zwischen 0,01 Gew.-% und 5,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht an kristallisierbarem Polyethylenterephthalat, liegt.

- 17 -

Der oder die UV-Stabilisatoren sind vorzugsweise in der/den Deckschichten enthalten. Bei Bedarf kann auch die Kernschicht mit UV-Stabilisator ausgerüstet sein.

Es war völlig überraschend, dass der Einsatz der oben genannten UV-Stabilisatoren in Folien zu dem gewünschten Ergebnis führte. Der Fachmann hätte vermutlich zunächst versucht, eine gewisse UV-Stabilität über ein Antioxidanz zu erreichen, hätte jedoch bei Bewitterung festgestellt, dass die Folie schnell gelb wird.

Vor dem Hintergrund, dass UV-Stabilisatoren das UV-Licht absorbieren und somit Schutz bieten, hätte der Fachmann wohl handelsübliche Stabilisatoren eingesetzt. Dabei hätte er festgestellt, dass

- der UV-Stabilisator eine mangelnde thermische Stabilität hat und sich bei Temperaturen zwischen 200 °C und 240 °C zersetzt und ausgast;
- er große Mengen (ca. 10 bis 15 Gew.-%) UV-Stabilisator einarbeiten muß, damit das UV-Licht absorbiert wird und damit die Folie nicht geschädigt wird.

Bei diesen hohen Konzentrationen hätte er festgestellt, dass die Folie schon nach der Herstellung gelb ist, bei Gelbzahlunterschieden (YID) um die 25. Des Weiteren hätte er festgestellt, dass die mechanischen Eigenschaften negativ beeinflusst werden.

Daher war es mehr als überraschend, dass bereits mit niedrigen Konzentrationen des UV-Stabilisators ein hervorragender UV-Schutz erzielt wurde. Sehr überraschend war, dass sich bei diesem hervorragenden UV-Schutz

- der Gelbwert der Folie im Vergleich zu einer nicht stabilisierten Folie im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht ändert;
- sich keine Ausgasungen, keine Düsenablagerungen, keine Ausdampfungen einstellen, wodurch die Folie eine exzellente Optik aufweist und ein ausgezeichnetes Profil und eine ausgezeichnete Planlage hat;

- 18 -

Überraschenderweise haben Bewitterungsversuche nach der Testspezifikation ISO 4892 mit dem Atlas CI65 Weather Ometer gezeigt, dass es im Falle der vorgenannten dreischichtigen Folie durchaus ausreichend ist, die 0,5 µm bis 10 µm dicken Deckschichten mit UV-Stabilisatoren auszurüsten, um eine verbesserte UV-Stabilität zu erreichen.

Bewitterungstests haben ergeben, dass die erfindungsgemäß UV-stabilisierten Folien selbst bei Bewitterungstests nach hochgerechnet 5 bis 7 Jahren Außenanwendung im allgemeinen keine Vergilbung, keine Versprödung, kein Glanzverlust der Oberfläche, keine Rißbildung an der Oberfläche und keine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften aufweisen.

Das Lichtschutzmittel kann bereits beim Thermoplast-Rohstoffhersteller zudosiert oder alternativ bei der Folienherstellung in den Extruder eingeschleust werden.

Besonders bevorzugt ist die Zugabe des Lichtschutzmittels über die Masterbatch-technologie. Das Lichtschutzmittel wird in einem festen Trägermaterial voll dispergiert. Als Trägermaterialien kommen das Polyethylenterephthalat selbst oder andere Polymere, die mit dem Thermoplasten ausreichend verträglich sind, in Frage.

Wichtig bei der Masterbatch-Technologie ist, dass die Korngröße und das Schüttgewicht des Masterbatches ähnlich der Korngröße und dem Schüttgewicht des Thermoplasten ist, so dass eine homogene Verteilung und damit eine homogene UV-Stabilisierung erfolgen kann.

Es war überraschend, dass mittels Masterbatch-Technologie, einer geeigneten Vortrocknung bzw. Vorkristallisation und Einsatz von geringen Mengen eines Hydrolysestabilisators eine schwerentflammbare Folie mit dem geforderten Eigenschaftsprofil wirtschaftlich und ohne Verklebung im Trockner herstellbar ist und dass die Folie nach Temperaturbelastung nicht versprödet.

- 19 -

Sehr überraschend war, dass bei diesem hervorragenden Resultat und dem geforderten Flammschutz der Gelbwert der Folie im Vergleich zu einer nicht ausgerüsteten Folie im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht negativ beeinflusst ist und dass keine Ausgasungen und keine Düsenablagerungen auftreten, wodurch die Folie eine exzellente Optik aufweist, ein ausgezeichnetes Profil und eine hervorragende Planlage hat.

Auf Grund dieser Vorteile ist eine solche Folie auch wirtschaftlich rentabel.

Des Weiteren war es sehr überraschend, dass auch das Regenerat wieder in den Produktionsprozess einsetzbar ist, ohne den Gelbwert der Folie negativ zu beeinflussen.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße, transparente, schwer entflammable Folie als Hauptbestandteil ein kristallisierbares Polyethylenterephthalat, 1 bis 20 Gew.-% einer in Polyethylenterephthalat löslichen organischen Phosphorverbindung als Flammschutzmittel und 0,1 bis 1,0 Gew.-% eines Hydrolysestabilisators.

Erfindungswesentlich ist, dass der kristallisierbare Thermoplast ein Diethylenglykolgehalt von $\geq 1,0$ Gew.%, vorzugsweise $\geq 1,2$ Gew.%, insbesondere $\geq 1,3$ Gew.% und/oder ein Polyethylenglykolgehalt von $\geq 1,0$ Gew.%, vorzugsweise $\geq 1,2$ Gew.%, insbesondere $\geq 1,3$ Gew.% und/oder ein Isophthalsäuregehalt von 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% aufweist und die organische Phosphorverbindung im PET löslich ist, da andernfalls die geforderten optischen Eigenschaften nicht erfüllt werden.

In der dreischichtigen Ausführungsform der erfindungsgemäßen Folie ist das Flammschutzmittel ähnlich wie der UV-Absorber vorzugsweise in der nicht siegelfähigen, matten Deckschicht C enthalten. Jedoch kann nach Bedarf auch die Basisschicht B oder auch die siegelfähige Deckschicht A mit Flammschutzmitteln

- 20 -

ausgerüstet sein. Die Konzentration des oder der Flammschutzmittel(s) bezieht sich dabei auf das Gewicht der Thermoplasten in der mit Flammschutzmitteln ausgerüsteten Schicht.

- 5 Ganz überraschend haben Brandschutzversuche nach DIN 4102 und dem UL-Test gezeigt, dass es im Falle einer dreischichtigen Folie durchaus ausreichend ist, die 0,5 bis 10 μm dicken Deckschichten mit Flammschutzmittel auszurüsten, um eine verbesserte Flammhemmung zu erreichen. Bei Bedarf und bei hohen Brandschutzanforderungen kann auch die Basisschicht B mit Flammschutzmittel ausgerüstet sein, d.h. eine sogenannte Grundausrüstung beinhalten.

- 10 Dadurch werden die mit der bekannten Koextrusionstechnologie hergestellten schwer entflammaren, mehrschichtigen Folien im Vergleich zu den komplett in hohen Konzentrationen ausgerüsteten Monofolien wirtschaftlich interessant, da deutlich weniger Flammschutzmittel und deutlich weniger UV-Absorber benötigt werden.

- 20 Darüber hinaus ergaben Messungen, dass die erfindungsgemäße Folie bei Temperaturbelastungen von 100 °C über einen längeren Zeitraum nicht versprödet, was mehr als überraschend ist. Dieses erfreuliche Resultat ist vermutlich auf synergistische Effekte von geeigneter Vorkristallisation, Vortrocknung, Masterbatch-Technologie und Hydrolysestabilisator zurückzuführen.

- 25 Des Weiteren ist die erfindungsgemäße Folie ohne Umweltbelastung und ohne Verlust der mechanischen Eigenschaften problemlos rezyklierbar, wodurch sie sich beispielsweise für die Verwendung als kurzlebige Werbeschilder, beispielsweise beim Messebau und für andere Werbeartikel, wo Brandschutz gewünscht wird, bestens eignet.

- 30 Überraschenderweise erfüllen schon erfindungsgemäße Folien im Dickenbereich von 30 bis 2000 μm die Baustoffklassen B2 und B1 nach DIN 4102 und den UL-Test 94.

Erfindungsgemäß wird das Flammenschutzmittel über die Masterbatch-Technologie zugegeben. Das Flammenschutzmittel wird in einem Trägermaterial voll dispergiert. Als Trägermaterial kommen das Polyethylenterephthalat oder auch andere Polymere, die mit dem Polyethylenterephthalat verträglich sind, in Frage.

5

Wichtig bei der Masterbatch-Technologie ist, dass die Korngröße und das Schüttgewicht des Masterbatches ähnlich der Korngröße und dem Schüttgewicht des Thermoplasten ist, so dass eine homogene Verteilung und damit eine homogene Schwerentflammbarkeit erfolgen kann.

10

Erfindungswesentlich ist, dass das Masterbatch, welches das Flammenschutzmittel und gegebenenfalls den Hydrolysestabilisator enthält, vorkristallisiert bzw. vorgetrocknet wird. Diese Vortrocknung beinhaltet ein gradielles Erhitzen des Masterbatches unter reduziertem Druck (20 bis 80 mbar, vorzugsweise 30 bis 60 mbar, insbesondere 40 bis 15 50 mbar) und unter Rühren und gegebenenfalls ein Nachtrocknen bei konstanter, erhöhter Temperatur ebenfalls unter reduziertem Druck. Das Masterbatch wird vorzugsweise bei Raumtemperatur aus einem Dosierbehälter in der gewünschten Abmischung zusammen mit den Polymeren der Basis- und/oder Deckschichten und ggf. anderen Rohstoffkomponenten chargenweise in einem Vakuumtrockner, der im 20 Laufe der Trocken- bzw. Verweilzeit ein Temperaturspektrum von 10 °C bis 160 °C, vorzugsweise 20 °C bis 150 °C, insbesondere 30 °C bis 130 °C durchläuft, gefüllt. Während der ca. 6-stündigen, vorzugsweise 5-stündigen, insbesondere 4-stündigen Verweilzeit wird die Rohstoffmischung mit 10 bis 70 Upm, vorzugsweise 15 bis 65 Upm, insbesondere 20 bis 60 Upm gerührt. Das so vorkristallisierte bzw. vorgetrocknete 25 Rohstoffgemisch wird in einem nachgeschalteten ebenfalls evakuierten Behälter bei 90 bis 180 °C, vorzugsweise 100 °C bis 170 °C, insbesondere 110 °C bis 160 °C für 2 bis 8 Stunden, vorzugsweise 3 bis 7 Stunden, insbesondere 4 bis 6 Stunden nachgetrocknet.

- 22 -

Die Basisschicht B kann zusätzlich übliche Additive, wie beispielsweise Stabilisatoren und/oder Antiblockmittel enthalten. Die beiden Deckschichten A und C enthalten zusätzlich übliche Additive, wie bspw. Stabilisatoren und/oder Antiblockmittel. Sie werden zweckmäßig dem Polymer bzw. der Polymermischung bereits vor dem

5 Aufschmelzen zugesetzt. Als Stabilisatoren werden beispielsweise Phosphorverbindungen, wie Phosphorsäure oder Phosphorsäureester, eingesetzt.

Typische Antiblockmittel (in diesem Zusammenhang auch als Pigmente bezeichnet) sind anorganische und/oder organische Partikel, beispielsweise Calciumcarbonat,

10 amorphe Kieselsäure, Talk, Magnesiumcarbonat, Bariumcarbonat, Calciumsulfat, Bariumsulfat, Lithiumphosphat, Calciumphosphat, Magnesiumphosphat, Aluminiumoxid, LiF, Calcium-, Barium-, Zink- oder Mangan-Salze der eingesetzten Dicarbonsäuren, Ruß, Titandioxid, Kaolin oder vernetzte Polystyrol- oder Acrylat-Partikel.

15 Als Antiblockmittel können auch Mischungen von zwei und mehr verschiedenen Antiblockmitteln oder Mischungen von Antiblockmitteln gleicher Zusammensetzung, aber unterschiedlicher Partikelgröße gewählt werden. Die Partikel können den einzelnen Schichten in den jeweils vorteilhaften Konzentrationen, z.B. als glykolische Dispersion während der Polykondensation oder über Masterbatche bei der Extrusion

20 zugegeben werden.

Bevorzugte Partikel sind SiO_2 in kolloidaler und in kettenartiger Form. Diese Partikel werden sehr gut in die Polymermatrix eingebunden und erzeugen nur geringfügig Vakuolen. Vakuolen verursachen im allgemeinen Trübung und sind daher zweck-

25 mäßiger Weise zu vermeiden. Die Partikeldurchmesser der eingesetzten Teilchen sind prinzipiell nicht eingeschränkt. Für die Lösung der Aufgabe hat es sich jedoch als zweckmäßig erwiesen, Teilchen mit einem mittleren Primärpartikeldurchmesser von kleiner als 100 nm, bevorzugt kleiner als 60 nm und besonders bevorzugt kleiner als 50 nm und/oder Teilchen mit einem mittleren Primärpartikeldurchmesser von größer als

30 1 μm , bevorzugt größer als 1,5 μm und besonders bevorzugt größer als 2 μm zu

- 23 -

verwenden. Diese zuletzt beschriebenen Teilchen sollten jedoch möglichst keinen mittleren Partikeldurchmesser aufweisen, der größer ist als 5 µm.

5 Zur Erzielung der vorgenannten Eigenschaften der siegelfähigen Folie hat es sich als zweckmäßig erwiesen, die Partikelkonzentration in der Basisschicht B niedriger zu wählen als in den beiden Deckschichten A und C. Bei einer dreischichtigen Folie vom genannten Typ wird in der Basisschicht B die Partikelkonzentration zwischen 0 und 0,15 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0 und 0,12 Gew.-% und insbesondere zwischen 0 und 0,10 Gew.-% liegen. Der Partikeldurchmesser der eingesetzten Teilchen ist prinzipiell
10 nicht eingeschränkt, jedoch sind Teilchen mit einem mittleren Durchmesser von größer 1 mm besonders bevorzugt.

In der vorteilhaften Verwendungsform besteht die Folie aus drei Schichten, der Basisschicht B und beidseitig auf dieser Basisschicht aufgetragenen Deckschichten A und C, wobei die Deckschicht A gegen sich selbst und gegen die Deckschicht C
15 siegelfähig ist.

Zur Erzielung des genannten Eigenschaftsprofils der Folie weist die Deckschicht C mehr Pigmente (d.h. höhere Pigmentkonzentration) als die Deckschicht A auf. Die
20 Pigmentkonzentration in dieser zweiten, matten Deckschicht C liegt zwischen 1,0 und 10,0 Gew.-%, vorteilhaft zwischen 1,5 und 10 Gew.-% und insbesondere zwischen 2,0 und 10 Gew.-%. Die andere, der Deckschicht C gegenüberliegenden, siegelfähige Deckschicht A ist dagegen weniger mit inerten Pigmenten gefüllt. Die Konzentration an inerten Partikeln in der Schicht A liegt zwischen 0,01 und 0,2 Gew.-%, vorzugsweise
25 zwischen 0,015 und 0,15 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,02 und 0,1 Gew.-%.

Zwischen der Basisschicht und den Deckschichten kann sich gegebenenfalls noch eine Zwischenschicht befinden. Diese kann wiederum aus den für die Basisschichten beschriebenen Polymeren bestehen. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform
30 besteht sie aus dem für die Basisschicht verwendeten Polyester. Sie kann auch die

beschriebenen üblichen Additive enthalten. Die Dicke der Zwischenschicht ist im allgemeinen größer als 0,3 µm und liegt vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 25 µm, insbesondere im Bereich von 1,0 bis 20 µm und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 1,0 bis 15 µm.

5

Bei der besonders vorteilhaften dreischichtigen Ausführungsform der erfindungsgemäßen Folie ist die Dicke der Deckschichten A und C im allgemeinen größer als 0,5 µm und liegt allgemein im Bereich von 0,5 bis 10 µm, wobei die Deckschichten A und C gleich oder verschieden dick sein können.

10

Die Gesamtdicke der erfindungsgemäßen Polyesterfolie kann innerhalb bestimmter Grenzen variieren. Sie beträgt 30 bis 2000 µm, insbesondere 50 bis 1800 µm, vorzugsweise 100 bis 1500 µm.

15 Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyesterfolie nach dem an sich bekannten Koextrusionsverfahren.

20 Die Polymeren für die Basisschicht B und die beiden Deckschichten A und C werden danach drei Extrudern zugeführt und dort komprimiert und verflüssigt, wobei die gegebenenfalls zugesetzten Additive bereits im Polymer bzw. in der Polymermischung enthalten sein können. Etwa vorhandene Fremdkörper oder Verunreinigungen lassen sich aus der Polymerschmelze vor der Extrusion durch geeignete Filter entfernen. Die Schmelzen werden dann gleichzeitig durch eine Mehrschichtdüse gepresst und so zu

25 flachen Schmelzefilmen ausgeformt und übereinander geschichtet. Anschließend wird der Mehrschichtfilm abgekühlt und mit Hilfe einer Kühlwalze und gegebenenfalls weiterer Walzen abgezogen und verfestigt, danach gegebenenfalls noch an der zur Behandlung vorgesehenen Oberflächenschicht corona- oder flammbehandelt.

- 25 -

Nach der Verfestigung kann man eine oder beide Oberfläche(n) der Folie nach den bekannten Verfahren in-line beschichten. Die In-line-Beschichtung kann beispielsweise zu einer verbesserten Haftung einer Metallschicht oder einer eventuell aufgetragenen Druckfarbe, aber auch zur Verbesserung des antistatischen Verhaltens oder des

5 Verarbeitungsverhaltens dienen.

Zur Einstellung weiterer gewünschter Eigenschaften kann die Folie zusätzlich beschichtet werden. Typische Beschichtungen sind haftvermittelnde, antistatisch, schlupfverbessernd oder dehäsiw wirkende Schichten. Es bietet sich an, diese

10 zusätzlichen Schichten über In-line-Beschichtung mittels wässriger Dispersionen nach der Verfestigung auf die Folie aufzubringen.

Der Thermoformprozess, bei dem die erfindungsgemäße Folie aufgabengemäß besonders erfolgreich eingesetzt wird, umfasst in der Regel die Schritte Vortrocknen, Aufheizen, Formen, Abkühlen, Entformen und Tempern. Beim Thermoformprozess

15 wurde überraschenderweise festgestellt, dass sich die erfindungsgemäße Folie, ohne vorheriges Vortrocknen tiefziehen lässt. Dieser Vorteil im Vergleich zu tiefziehfähigen Polycarbonat- und Polymethylmethacrylat-Folien, bei denen Trocknungszeiten von 10 bis 15 h, je nach Dicke, bei Temperaturen von 100 bis 120 °C erforderlich sind,

20 reduziert drastisch die Kosten des Umformprozesses.

Für das Thermoformen wurden überraschenderweise die in der folgenden Aufstellung dargestellten Verfahrensparameter gefunden:

25	Verfahrensschritt	Erfindungsgemäße Folie
	Vortrocknen	Nicht erforderlich
	Temperatur der Form °C	100 – 140
	Aufheizzeit	< 5 sec pro 10 µm Dicke
	Folientemperatur beim Verformen °C	100 – 160
30	Möglicher Verstreckfaktor	1,5 – 4,0

- 26 -

Detailwiedergabe		hervorragend
Schrumpf (Schwindung) %		< 1,5

5 Die erfindungsgemäße Folie zeichnet sich durch eine hervorragende Siegelfähigkeit, eine sehr gute Stabilität gegenüber UV-Licht, ein sehr gutes Handling und durch ein sehr gutes Verarbeitungsverhalten aus. Bei der Folie siegelt die siegelfähige Deckschicht A nicht nur gegen sich selbst (fin sealing), sondern auch gegen die nicht siegelfähige Deckschicht C (lab sealing). Beim lab sealing ist die Siegelanspringtemperatur lediglich um ca. 10 K gegenüber dem fin sealing nach oben verschoben und
10 die Siegelnahtfestigkeit um nicht mehr als 0,3 N/15 verschlechtert.

Die Folie absorbiert 100 % des kurzwelligen, besonders aggressiven UV-Lichtes im Wellenlängenbereich von kleiner 380 nm, während nicht UV-ausgerüstete amorphe Folie das UV-Licht ab einer Wellenlänge von größer 280 nm hindurchtreten lassen. Des
15 Weiteren erfüllt die Folie die Brandprüfungen nach DIN 4102 Teil 1 und Teil 2 und damit die Baustoffklassen B2 und B1 und kann in die Gruppe der schwerentflammbaren Stoffe eingeordnet werden. Der UL-Test 94 wird ebenfalls bestanden.

Die Folie zeigt ebenfalls nach 200 Stunden Tempern im Umlufttrockenschrank keinerlei
20 Versprödungen. Des Weiteren lässt sich die Folie auf handelsüblichen Tiefziehmaschinen, z. B. von Fa. Illig/Heilbronn, wirtschaftlich ohne Vortrocknung zu komplexen Formkörpern thermoformen. Die Detailwiedergabe der Formkörper ist bei einer homogenen Oberfläche hervorragend.

25 Außerdem konnte die Mattheit bei gleichzeitiger Reduzierung der Trübung der Folie gegenüber Folien nach dem Stand der Technik verbessert werden. Bei der Herstellung der Folie ist gewährleistet, dass das Regenerat in einer Konzentration von 20 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Folie, wieder der Extrusion zugeführt werden kann, ohne dass dabei die physikalischen Eigenschaften der Folie nennenswert
30 negativ beeinflusst werden.

- 27 -

Die Folie eignet sich auf Grund ihrer hervorragenden Siegeleigenschaften, auf Grund ihres sehr guten Handlings und auf Grund ihrer sehr guten Verarbeitungseigenschaften insbesondere für die Verarbeitung auf schnelllaufenden Maschinen.

- 5 Darüber hinaus eignet sich die Folie auf Grund ihrer hervorragenden Eigenschaftskombinationen für eine Vielzahl verschiedener Anwendungen, beispielsweise für Innenraumverkleidungen, für Messebau und Messeartikel, als Display, für Schilder, für Schutzverglasungen von Maschinen und Fahrzeugen, im Beleuchtungssektor, im Laden- und Regalbau, als Werbeartikel, als Kaschiermedium und für Thermoformanwendungen jedweder Art.
- 10

- Aufgrund der guten UV-Stabilität eignet sich die erfindungsgemäße, transparente Folie weiterhin für Außenanwendungen, wie z.B. für Gewächshäuser, Überdachungen, Außenverkleidungen, Abdeckungen von Materialien, wie z.B. Stahlblechen, Anwendungen im Bausektor und Lichtwerbepprofile, Schattenmatten, Elektroanwendungen.
- 15

Die nachstehende Tabelle (Tabelle 1) fasst die wichtigsten erfindungsgemäßen Folieneigenschaften noch einmal zusammen.

Tabelle 1

	Erfindungsgemäßer Bereich	bevorzugt	besonders bevorzugt	Einheit	Messmethode
Deckschicht A					
Siegelanspringtemp.	< 110	< 105	< 100	°C	intern
Siegeleinahfestigkeit	> 1,3	> 1,5	> 1,8	N/15 mm	intern
Mittlere Rauigkeit R_a	< 30	< 25	< 20	nm	DIN 4768, Cut-off von 0,25 mm
Messwertbereich für die Gasströmung	500-4000	800-3500	1000-3000	sec	intern
Glanz, 20°	> 120	> 130	> 140		DIN 67 530
Deckschicht C					
COF	< 0,5	< 0,45	< 0,40		DIN 53 375
Mittlere Rauigkeit R_a	200-1000	225-900	250-800	nm	DIN 4768, Cut-off von 0,25 mm
Messwertbereich für die Gasströmung	< 50	< 45	< 49	sec	intern
Glanz, 60°	< 60	< 55	< 50		DIN 67 530
weitere Folieneigenschaften					
Trübung	< 40	< 35	< 30	%	ASTM-D 1003-52
Thermoformbarkeit	Gut, wirtschaftlich				intern
Kristallinität	< 5	< 2	0	%	intern
Brandverhalten ¹⁾	Die Folie erfüllt nach DIN 4102 Teil 2/Teil 1 die Baustoffklassen B2 und B1 und besteht den UL-Test 94				DIN 4102
Bewitterungsprüfung, UV-Stabilität	< 20 %				ISO 4892
Absorption d. Lichtes Eigenschaftsänderung ¹⁾	< 380			nm Wellenlängen	Absorptionsspektrum

¹⁾ Die Folien wurden nach der Testspezifikation ISO 4892 1000 Stunden mit dem Atlas Ci 65 Weather Ometter der Fa. Atlas bewittert und anschließend bezüglich der mechanischen Eigenschaften, der Verfärbung, der Oberflächendefekte, der Trübung und des Glanzes geprüft.

In den nachfolgenden Ausführungsbeispielen erfolgt die Messung der einzelnen Eigenschaften gemäß der folgenden Normen bzw. Verfahren.

Meßmethoden

5

DEG-Gehalt/PEG-Gehalt/IPA-Gehalt

Der DEG-/PEG-/IPA-Gehalt wird gaschromatografisch nach Verseifung in methanolischer KOH und Neutralisation mit wässrigem HCl bestimmt.

10

SV (DCE), IV (DVE)

Die Standardviskosität SV (DCE) wird, angelehnt an DIN 53726, in Dichloressigsäure gemessen.

Die intrinsische Viskosität (IV) berechnet sich wie folgt aus der Standardviskosität

15

$$IV (DCE) = 6,67 \cdot 10^{-4} SV (DCE) + 0,118$$

Bestimmung der Siegelanspringtemperatur (Mindestsiegeltemperatur)

Mit dem Siegelgerät HSG/ET der Firma Brugger werden heißgesiegelte Proben (Siegelnaht 20 mm x 100 mm) hergestellt, wobei die Folie bei unterschiedlichen

20

Temperaturen mit Hilfe zweier beheizter Siegelbacken bei einem Siegeldruck von 2 bar und einer Siegeldauer von 0,5 s gesiegelt wird. Aus den gesiegelten Proben wurden Prüfstreifen von 15 mm Breite geschnitten. Die T-Siegelnahtfestigkeit wurde wie bei der Bestimmung der Siegelnahtfestigkeit gemessen. Die Siegelanspringtemperatur ist die Temperatur, bei der eine Siegelnahtfestigkeit von mindestens 0,5 N/15 mm erreicht

25

wird.

Siegelnahtfestigkeit

Zur Bestimmung der Siegelnahtfestigkeit wurden zwei 15 mm breite Folienstreifen übereinandergelegt und bei 130 °C, einer Siegelzeit von 0,5 s und einem Siegeldruck

- 30 -

von 2 bar (Gerät: Brugger Typ NDS, einseitig beheizte Siegelbacke) versiegelt. Die Siegelnahtfestigkeit wurde nach der T-Peel-Methode bestimmt.

Reibung

- 5 Die Reibung wurde nach DIN 53 375 bestimmt. Die Gleitreibungszahl wurde 14 Tage nach der Produktion gemessen.

Oberflächenspannung

- 10 Die Oberflächenspannung wurde mittels der sogenannten Tintenmethode (DIN 53 364) bestimmt.

Trübung

- 15 Die Trübung nach Hölz wurde in Anlehnung an ASTM-D 1003-52 bestimmt, wobei jedoch zur Ausnutzung des optimalen Meßbereichs an vier übereinanderliegenden Folienlagen gemessen und anstelle einer 4°-Lochblende eine 1°-Spaltblende eingesetzt wurde.

Glanz

- 20 Der Glanz wurde nach DIN 67 530 bestimmt. Gemessen wurde der Reflektorwert als optische Kenngröße für die Oberfläche einer Folie. Angelehnt an die Normen ASTM-D 523-78 und ISO 2813 wurde der Einstrahlwinkel mit 20° eingestellt. Ein Lichtstrahl trifft unter dem eingestellten Einstrahlwinkel auf die ebene Prüffläche und wird von dieser reflektiert bzw. gestreut. Die auf den photoelektronischen Empfänger auffallenden Lichtstrahlen werden als proportionale elektrische Größe angezeigt. Der Meßwert ist
- 25 dimensionslos und muß mit dem Einstrahlwinkel angegeben werden.

Oberflächengasströmungszeit

Das Prinzip des Messverfahrens basiert auf der Luftströmung zwischen einer Folienseite und einer glatten Silizium-Wafer-Platte. Die Luft strömt von der Umgebung

- 31 -

in einen evakuierten Raum, wobei die Grenzfläche zwischen Folie und Silizium-Wafer-Platte als Strömungswiderstand dient.

- 5 Eine runde Folienprobe wird auf einer Silizium-Wafer-Platte, in deren Mitte eine Bohrung die Verbindung zu dem Rezipienten gewährleistet, gelegt. Der Rezipient wird auf einen Druck kleiner 0,1 mbar evakuiert. Bestimmt wird die Zeit in Sekunden, die die Luft benötigt, um in dem Rezipienten einen Druckanstieg von 56 mbar zu bewirken.

Messbedingungen:

10	Messfläche	45,1 cm ²
	Anpressgewicht	1276 g
	Lufttemperatur	23 °C
	Luftfeuchte	50 % relative Feuchte
	Gassammelvolumen	1,2 cm ³
15	Druckintervall	56 mbar

Oberflächendefekte

Die Oberflächendefekte werden visuell bestimmt.

20 Mechanische Eigenschaften

Der E-Modul, die Reißfestigkeit und die Reißdehnung werden in Längs- und Querrichtung nach ISO 527-1-2 gemessen.

Bewitterung (beidseitig), UV-Stabilität

- 25 Die UV-Stabilität wird nach der Testspezifikation ISO 4892 wie folgt geprüft

Testgerät:	Atlas Ci 65 Weather Ometer
Testbedingungen:	ISO 4892, d. h. künstliche Bewitterung
Bestrahlungszeit:	1000 Stunden
Bestrahlung:	0,5 W/m ² , 340 nm
30 Temperatur:	63 °C

- 32 -

Relative Luftfeuchte: 50 %
Xenonlampe: innerer und äußerer Filter aus Borosilikat
Bestrahlungszyklen: 102 Minuten UV-Licht, dann 18 Minuten UV-Licht mit
Wasserbesprühung der Proben dann wieder 102
Minuten UV-Licht usw.

5

Gelbwert

Der Gelbwert (YID) ist die Abweichung von der Farblosigkeit in Richtung "Gelb" und wird gemäß DIN 6167 gemessen. Gelbwert(YID)-Werte von < 5 sind visuell nicht sichtbar.

10

Brandverhalten

Das Brandverhalten wird nach DIN 4102 Teil 2, Baustoffklasse B2 und nach DIN 4102 Teil 1, Baustoffklasse B1 sowie nach dem UL-Test 94 ermittelt.

15

Beispiele

Beispiel 1

Chips aus Polyethylenterephthalat (hergestellt über das Umesterungsverfahren mit Mn als Umesterungskatalysator, Mn-Konzentration: 100 ppm) mit einem DEG-Gehalt von 1,6 Gew.-% wurden bei 150 °C auf eine Restfeuchte von unterhalb 100 ppm getrocknet und dem Extruder für die Basisschicht B zugeführt. Ebenfalls wurden Chips aus Polyethylenterephthalat und einem Füllstoff dem Extruder für die nicht siegelfähige Deckschicht C zugeführt.

20

25

Daneben wurden Chips aus einem linearen Polyester hergestellt, der aus einem amorphen Copolyester mit 78 Mol.-% Ethylenterephthalat und 22 Mol.-% Ethylenisophthalat besteht (hergestellt über das Umesterungsverfahren mit Mn als Umesterungskatalysator, Mn-Konzentration: 100 ppm). Der Copolyester wurde bei einer Temperatur

- 33 -

von 100 °C auf eine Restfeuchte von unterhalb 200 ppm getrocknet und dem Extruder für die siegelfähige Deckschicht A zugeführt.

5 Der UV-Stabilisator 2-(4,6-Diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-5-(hexyl)-oxyphenol ([®]Tinuvin 1577, Ciba Geigy) wird in Form von Masterbatchen zudosiert. Die Masterbatche setzen sich aus 5 Gew.-% Tinuvin 1577 als Wirkstoffkomponente und 95 Gew.-% Polyethylen-terephthalat (für die Deckschicht C), bzw. 95 Gew.-% Polyethylenisophthalat (für die Deckschicht A) zusammen. Die 5 Gew.-%igen Tinuvin 1577-Masterbatche werden lediglich den beiden dicken Deckschichten mit je 20 Gew.-% über die Masterbatch-
10 technologie zudosiert.

Der Hydrolysestabilisator und das Flammschutzmittel werden in Form eines Masterbatches zudosiert. Das Masterbatch setzt sich aus 20 Gew.-% Flammschutzmittel, 1 Gew.-% Hydrolysestabilisator und 79 Gew.-% Polyethylenterephthalat zusammen. Bei dem
15 Hydrolysestabilisator handelt es sich um Pentaerythrit-Tetrakis-3-(3,5-di-Tertiärbutyl-4-Hydroxyphenyl)-Propionat. Bei dem Flammschutzmittel handelt es sich um Dimethyl-Methylphosphonat (Armgard P 1045). Das Masterbatch hat ein Schüttgewicht von 750 kg/m³ und einen Erweichungspunkt von 69 °C.

20 Der Basischicht B werden 10 Gew.-% des Masterbatches und der nicht siegelfähigen Deckschicht C 20 Gew.-% des Masterbatches zugegeben.

Es wurde durch Koextrusion und anschließende Abkühlung und Verfestigung eine transparente dreischichtige Folie mit ABC-Aufbau und einer Gesamtdicke von 300 µm
25 hergestellt. Die Dicken der jeweiligen Deckschichten sind der Tabelle 2 zu entnehmen.

Deckschicht A, Mischung aus:

20,0	Gew.-%	UV-Masterbatch auf Basis von Polyethylenisophthalat mit 5 Gew.-% Tinuvin 1577
30	77,0	Gew.-% Copolyester mit einem SV-Wert von 800

- 34 -

3,0 Gew.-% Masterbatch aus 97,75 Gew.-% Copolyester (SV-Wert von 800) und 1,0 Gew.-% Sylobloc 44 H (synthetisches SiO₂ der Fa. Grace) und 1,25 Gew.-% Aerosil TT 600 (pyrogenes SiO₂ der Fa. Degussa)

5

Basisschicht B:

90,0 Gew.-% Polyethylenterephthalat mit einem SV-Wert von 800 mit einem DEG-Gehalt von 1,6 Gew.-%

10,0 Gew.-% Masterbatch, welches Flammenschutzmittel und Hydrolysestabilisator enthält

10

Deckschicht C, Mischung aus:

20,0 Gew.-% Masterbatch, welches Flammenschutzmittel und Hydrolysestabilisator enthält

15 20,0 Gew.-% UV-Masterbatch auf Basis von Polyethylenterephthalat mit 5 Gew.-% Tinuvin 1577

45,0 Gew.-% Polyethylenterephthalat mit einem SV-Wert von 800 (=Komponente I)

15,0 Gew.-% Komponente II

20

Die Komponente II wurde, wie in Beispiel 1 der EP 0144 878 näher beschrieben, hergestellt.

Die Folie hatte die geforderten guten Siegeleigenschaften, die gewünschte Mattheit und zeigt das gewünschte Handling und das gewünschte Verarbeitungsverhalten. Der Folienaufbau und die erzielten Eigenschaften derart hergestellter Folien sind in den Tabellen 2 und 3 dargestellt.

25

Die Folie in diesem und in allen nachfolgenden Beispielen wurden nach der Testspezifikation ISO 4892 1000 Stunden mit dem Atlas Ci 65 Weather Ometer der Fa.

30

Atlas bewittert und anschließend bezüglich der Verfärbung, der Oberflächendefekte, der Trübung und des Glanzes geprüft.

Die Folie erfüllt nach DIN 4102 Teil 2 und Teil 1 die Baustoffklassen B2 und B1. Die Folie besteht den UL-Test 94.

Beispiel 2

Im Vergleich zu Beispiel 1 wurde die Deckschichtdicke der siegelfähigen Schicht A von 4,0 auf 6 µm angehoben.

Beispiel 3

Im Vergleich zu Beispiel 1 wurde jetzt eine 500 µm dicke Folie produziert. Die Deckschichtdicke der siegelfähigen Schicht A betrug 6,0 µm und diejenige der nicht siegelfähigen Schicht B betrug 3,0 µm.

Beispiel 4

Im Vergleich zu Beispiel 3 wurde das Copolymere für die siegelfähige Deckschicht A geändert. Anstelle des amorphen Copolyesters mit 78 Mol.-% Polyethylenterephthalat und 22 Mol.-% Ethylenterephthalat wurde jetzt ein amorpher Copolyester mit 70 Mol.-% Polyethylenterephthalat und 30 Mol.-% Ethylenterephthalat verwendet. Der Rohstoff wurde auf einem Zweischnellenextruder mit Entgasung verarbeitet, ohne dass er vorgetrocknet werden musste. Die Deckschichtdicke der siegelfähigen Schicht A betrug wiederum 6,0 µm und diejenige der nicht siegelfähigen Schicht B betrug 3,0 µm.

Vergleichsbeispiel 1

Beispiel 1 wurde wiederholt. Die siegelfähige Deckschicht war jedoch nicht pigmentiert. Die Folie enthielt keinen UV-Absorber und kein Flammschutzmittel.

- 36 -

Die Folie zeigte nach 1000 Stunden Bewitterung starke Rißbildung, Versprödung und eine sichtbare Gelbfärbung. Die Folie erfüllte ferner die Brandtests nach DIN 4102 Teil1 und Teil 2 sowie den UL-Test 94 nicht.

- 5 Das Handlingverhalten und das Weiterverarbeitungsverhalten waren inakzeptabel schlechter geworden.

-37-

Tabelle 2

Beisp.	Folien- dicke μm	Folien- aufbau	Schichtdicken μm			Pigmente in den Schichten			mittlerer Pigment- Durchmesser in Schichten μm		
			A	B	C	A	B	C	A	B	C
B 1	300	ABC	4,0	294	2,0	Syloblock 44 H Aerosil TT 600	kein	0	2,5 0,04		2,5 0,04
B 2	300	ABC	6,0	291	3,0	Syloblock 44 H Aerosil TT 600	kein	0	2,5 0,04		2,5 0,04
B 3	500	ABC	6,0	491	3,0	Syloblock 44 H Aerosil TT 600	kein	0	2,5 0,04		2,5 0,04
B 4	500	ABC	6,0	491	3,0	Syloblock 44 H Aerosil TT 600	kein	0	2,5 0,04		2,5 0,04
VB 1	300	ABC	4,0	294	2,0		kein	Syloblock 44 H Aerosil TT 600			2,5 0,04

Tabelle 3

Bei- spiel	Siegel- anspring- tempera- tur	Siegel- naht- festig- keit	Reibung COF	Mittlere Rau- higkeit R _a		Messwerte für die Gasströ- mung		Glanz		Trübung	Wickel- verhalten und Hand- ling	Verarbei- tungs-ver- halten
				A- Seite	C- Seite	A-Sei- te	C- Seite	A- Seite	C- Seite			
B 1	100	2,0	0,45	25	340	1200	20	140	50	32	++	++
B 2	98	2,7	0,45	26	340	1280	20	140	50	32	++	++
B 3	95	3,0	0,41	23	340	1110	20	130	45	34	++	++
B 4	85	3,3	0,40	23	340	1300	20	130	45	34	++	++
VB 1	98	2,1	0,45	10	340	10000	20	160	45	34	-	-

Zeichenerklärung beim Wickelverhalten, Handling und beim Verarbeitungsverhalten der Folien:

- ++: keine Klebeneigung an Walzen oder anderen mechanischen Teilen, keine Blockprobleme beim Wickeln und bei der Verarbeitung auf Verpackungsmaschinen, niedrige Herstellkosten
- +: mittlere Herstellkosten
- : Klebeneigung an Walzen oder anderen mechanischen Teilen, Blockprobleme beim Wickeln und bei der Verarbeitung auf Verpackungsmaschinen, hohe Herstellkosten durch aufwendiges Handling der Folie in den Maschinen

Brandverhalten

Die Folien aus den Beispielen 1 bis 4 erfüllen nach DIN 4102 Teil 1 und Teil 2 die Baustoffklassen B1 und B2. Die Folien lassen sich folglich in die Baustoffklasse der schwerentflammaren Stoffe einstufen. Die Folien erfüllen den UL-Test 94.

5

Sprödigkeit

Die Folien aus den Beispielen 1 bis 4 zeigen nach 200 Stunden Tempern bei 100 °C im Umlufttrockenschrank keine Versprödung. Die Folien brechen beim Knicken nicht, d.h. die mechanischen Eigenschaften sind im wesentlichen nach dem Tempern erhalten geblieben

10

Bewitterung

Nach 1000 Stunden Bewitterung mit dem Atlas CI 65 Weather Ometer zeigen die Folien aus den Beispielen 1 bis 4 keinerlei Reißbildung an der Oberfläche und keine Versprödungserscheinungen. Die optischen Eigenschaften Glanz und Trübung sind nahezu unverändert. Der Gelbwert liegt bei kleiner 4.

15

UV-Absorption

Die Folien aus den Beispielen 1 bis 4 absorbieren das aggressive kurzwellige UV-Licht im Wellenlängenbereich kleiner 380 nm zu 100 %.

20

Thermoformbarkeit

Die Folien aus den Beispielen 1 bis 4 lassen sich auf handelsüblichen Tiefziehmaschinen der Fa. Illig/Heilbronn, ohne Vortrocknung zu komplexen Formkörpern thermoformen. Die Detailwiedergabe der Formkörper ist bei einer homogenen Oberfläche hervorragend.

25

Patentansprüche

5

1. Amorphe, einseitig matte, UV stabilisierte, flammhemmend ausgerüstete, siegelfähige, koextrudierte, thermoformbare Polyesterfolie mit einer Dicke im Bereich von 30 bis 2000 μm umfassend eine Basisschicht B und mindestens eine auf dieser Basisschicht aufgetragene siegelfähige Deckschicht A und mindestens eine matte Deckschicht C, die zusätzlich mindestens einen UV-Stabilisator als Lichtschutzmittel und ein Flammenschutzmittel enthält, wobei die siegelfähige Deckschicht A eine Siegelanspringtemperatur von 110 °C und eine Siegelnahtfestigkeit von mindestens 1,3 N/15 mm aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass die siegelfähige Deckschicht A eine Oberflächenrauigkeit, ausgedrückt als R_a -Wert, von $< 30 \text{ nm}$ und einen Messwert der Gasströmung im Bereich von 500 bis 4000 s aufweist und dass die nicht siegelfähige, matte Deckschicht C eine Oberflächenrauigkeit von $200 \text{ nm} < R_a < 1000 \text{ nm}$ und einen Messwert der Gasströmung von $< 50 \text{ s}$ besitzt.
2. Folie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an zugesetztem UV-Stabilisator zwischen 0,01 Gew.-% und 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des für die jeweilige Schicht verwendeten Polyesters, liegt.
3. Folie nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an zugesetztem Flammenschutzmittel, zwischen 0,5 und 30 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 1 und 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Schicht des verwendeten Polyesters, liegt.
4. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Basisschicht B der Folie zu mindestens 70 Gew.-% aus einem thermoplastischen Polyester aus Ethylenglykol und Terephthalsäure (= Polyethylenterephthalat, PET), aus Ethylenglykol und Naphthalin-2,6-dicarbonsäure (= Polyethylen-2,6-naphthalat, PEN), aus 1,4-Bis-hydroxymethyl-cyclohexan und Terephthalsäure

- 41 -

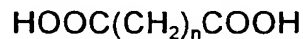
(= Poly(1,4-cyclohexandimethylterephthalat, PCDT) sowie aus Ethylenglykol, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure und Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure (= Polyethylen-2,6-naphthalatbibenzoat, PENBB) besteht.

- 5 5. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Diethylenglykolgehalt des thermoplastischen Polyesters für die Basisschicht B bei größer 1,0 und kleiner 5,0 Gew.-%, vorzugsweise bei größer 1,2 und kleiner 4,5 Gew.-% und insbesondere bei größer 1,3 und kleiner 4,0 Gew.-% liegt.
- 10 6. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Isophthalsäuregehalt des thermoplastischen Polyesters für die Basisschicht B im Bereich zwischen 3 und 10 Gew.-% liegt.
- 15 7. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die durch Koextrusion auf eine Oberfläche der Basisschicht B aufgebrachte siegelfähige Deckschicht A im wesentlichen aus Polyester copolymeren besteht, die überwiegend aus Isophthalsäure- und Terephthalsäure-Einheiten und aus Ethylenglykol-Einheiten zusammengesetzt sind, wobei die restlichen Monomereinheiten aus anderen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen
- 20 Diolen bzw. Dicarbonsäuren, die auch in der Basisschicht B vorkommen können, und wobei der Anteil an Ethylterephthalat 40 bis 95 Mol-% und der entsprechende Anteil an Ethylenisophthalat 60 bis 5 Mol-% beträgt.
- 25 8. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die matte Deckschicht C ein Blend oder eine Mischung aus zwei Komponenten I und II und gegebenenfalls zugesetzte Additive in Form von inerten anorganischen Antiblockmitteln enthält, wobei die Komponente I ein Ethylterephthalat-Homopolymer oder Ethylterephthalat-Copolymer oder eine Mischung aus Ethylterephthalat Homo- oder Copolymeren ist und wobei die Komponente II
- 30 ein Ethylterephthalat-Copolymer ist, welches aus dem Kondensationsprodukt

- 42 -

der folgenden Monomeren bzw. deren zur Bildung von Polyestern befähigten Derivaten besteht:

- 5 A) 65 bis 95 Mol-% Isophthalsäure;
 B) 0 bis 30 Mol-% wenigstens einer aliphatischen Dicarbonsäure mit der Formel



wobei n im Bereich von 1 bis 11 liegt;

- 10 C) 5 bis 15 Mol-% wenigstens eines Sulfomonomeren enthaltend eine Alkalimetall-sulfonatgruppe an dem aromatischen Teil einer Dicarbonsäure;
 D) die zur Bildung von 100 Mol-% Kondensat notwendige stöchiometrische Menge eines copolymerisierbaren aliphatischen oder cycloaliphatischen Glykols mit 2 bis 11 Kohlenstoffatomen;

15 wobei die Prozentangaben jeweils bezogen sind auf die Gesamtmenge der die Komponente II bildenden Monomeren.

- 20 9. Folie nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis der beiden Komponenten I und II der Deckschichtmischung bzw. des Blends in einem Bereich von I:II = 10:90 bis I:II = 95:5 liegt, vorzugsweise zwischen I:II = 20:80 bis I:II = 95:5 und insbesondere zwischen I:II = 30:70 bis I:II = 95:5.

- 25 10. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der Deckschichten A und C größer als 0,5 µm ist und vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 10 µm liegt, wobei die Deckschichten A und C gleich oder verschieden dick sein können, und wobei die Gesamtdicke der Polyesterfolie im Bereich von 30 bis 2000 µm, insbesondere von 50 bis 1800 µm, vorzugsweise von 100 bis 1500 µm, liegt.

30

- 43 -

11. Verwendung einer Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 10 für Innenraumverkleidungen, für Messebau und Messeartikel, als Display, für Schilder, für Schutzverglasungen von Maschinen und Fahrzeugen, im Beleuchtungssektor, im Laden- und Regalbau, als Werbeartikel, als Kaschiermedium und für Thermoformanwendungen.

5

12. Verwendung einer Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 10 für Außenanwendungen, wie für Gewächshäuser, Überdachungen, Außenverkleidungen, Abdeckungen von Materialien wie Stahlblechen, Anwendungen im Bausektor und Lichtwerbepprofile, Schattenmatten und Elektroanwendungen.

10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/00174

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B32B27/36 B32B27/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B32B B29C G11B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 766 200 A (TORAY PLASTICS EUROP SA) 22 January 1999 (1999-01-22) page 1, line 1-8 page 1, line 34 -page 2, line 36 page 3, line 21-30 page 7, line 1-11 page 9, line 24 -page 10, line 3 example 4	1,4,7,8, 10
A	EP 0 947 982 A (MITSUBISHI POLYESTER FILM GMBH) 6 October 1999 (1999-10-06) page 2, line 41 -page 3, line 16 page 4, line 17 -page 6, line 10 table 1	1,4,7,10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 May 2001

Date of mailing of the international search report

13/06/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Stabel, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/00174

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2766200 A	22-01-1999	AU 8861798 A BR 9810589 A WO 9903918 A EP 0996662 A NO 20000178 A	10-02-1999 05-09-2000 28-01-1999 03-05-2000 15-03-2000
EP 0947982 A	06-10-1999	DE 19814710 A JP 11309826 A	07-10-1999 09-11-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/00174

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B32B27/36 B32B27/18

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 B32B B29C G11B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	FR 2 766 200 A (TORAY PLASTICS EUROP SA) 22. Januar 1999 (1999-01-22) Seite 1, Zeile 1-8 Seite 1, Zeile 34 -Seite 2, Zeile 36 Seite 3, Zeile 21-30 Seite 7, Zeile 1-11 Seite 9, Zeile 24 -Seite 10, Zeile 3 Beispiel 4 -----	1,4,7,8, 10
A	EP 0 947 982 A (MITSUBISHI POLYESTER FILM GMBH) 6. Oktober 1999 (1999-10-06) Seite 2, Zeile 41 -Seite 3, Zeile 16 Seite 4, Zeile 17 -Seite 6, Zeile 10 Tabelle 1 -----	1,4,7,10

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. Mai 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

13/06/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Stabel, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/00174

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
FR 2766200	A	22-01-1999	AU	8861798 A	10-02-1999
			BR	9810589 A	05-09-2000
			WO	9903918 A	28-01-1999
			EP	0996662 A	03-05-2000
			NO	20000178 A	15-03-2000

EP 0947982	A	06-10-1999	DE	19814710 A	07-10-1999
			JP	11309826 A	09-11-1999

THIS PAGE BLANK (USPTO)